

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15623

(P2002-15623A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁷ (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	N 4 K 0 2 9
14/08		14/08	D 5 C 0 9 4
			E 5 G 3 0 7
			A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-308507 (P2000-308507)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成12年10月6日 (2000.10.6)	(72) 発明者	小池 勝彦 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2000-127537 (P2000-127537)	(72) 発明者	西郷 宏明 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社
(32) 優先日	平成12年4月27日 (2000.4.27)	(72) 発明者	福田 伸 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

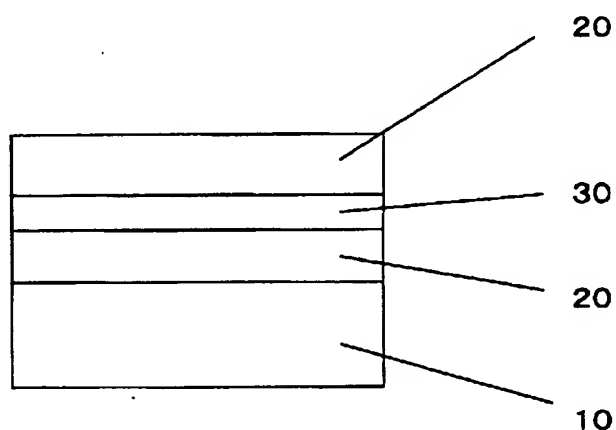
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明電極

(57) 【要約】

【課題】従来の透明電極は、発光素子を作製した時に、透明導電性薄膜単膜を用いた場合は、その面内の発光均一性に貧しく、透明導電性薄膜積層体を用いた場合は、600～700 nmの領域における発光輝度に貧しかった。

【解決手段】面抵抗値を7 Ω/□以上、12 Ω/□以下、波長600～700 nmの領域における透過率を70%以上、99%以下に透明電極の性能を制限する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基体(A)上に透明高屈折率薄膜層(a)、銀又は銀合金からなる透明金属薄膜層(b)よりなる透明導電性薄膜積層体(B)が積層されており、その面抵抗値が $7\Omega/\square$ 以上、 $12\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする透明電極。

【請求項2】 $600\sim 700\text{nm}$ の各波長における光線透過率が、70%以上99%以下であることを特徴とする請求項1記載の透明電極。

【請求項3】 透明基体(A)が、有機高分子化合物よりなることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の透明電極。

【請求項4】 透明基体(A)が、ガラス成形基体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の透明電極。

【請求項5】 透明導電性薄膜積層体(B)が透明高屈折率薄膜層(a)と透明金属薄膜層(b)とからなることを特徴とする請求項1乃至4に記載の透明電極

【請求項6】 透明基体(A)上に透明高屈折率薄膜層(a)、銀又は銀合金からなる透明金属薄膜層(b)が

$A/a/b/a$

$A/a/b/a/b/a$

$A/a/b/a/b/a/b/a$

なる順序で積層されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の透明電極。

【請求項7】 透明高屈折率薄膜層(a)が、酸化インジウムを主成分とする酸化物または酸化亜鉛を主成分とする酸化物または酸化チタンを主成分とする酸化物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の透明電極。

【請求項8】 透明高屈折率薄膜層(a)が、酸化物を含有する酸化インジウムまたは酸化アルミニウムを含有する酸化亜鉛のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の透明電極。

【請求項9】 透明金属薄膜層(b)が、金又は銅またはパラジウムのなかから選ばれる金属と銀との合金であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の透明電極。

【請求項10】 透明金属薄膜層(b)が、金を3～10重量%の割合で含有する銀と金の合金、または、パラジウムおよび銅を0.5～2重量%の割合で含有する銀とパラジウムと銅との合金であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の透明電極。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかに記載の透明電極を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、面発光均一性及び赤色発光輝度に優れる発光素子を提供することができる

透明電極及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明電極は、透明であるにもかかわらず導電性を有するものであり、その代表例としては、ガラス基板上にインジウムとスズとの酸化物(ITO)からなる薄膜が形成されているものが上げられる。主な用途は、表示パネルの視認部の面電極であり、液晶ディスプレイ(LCD)、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル(PDP)等に現在、広く用いられている。最近では、有機エレクトロルミネッセンス(OEL)ディスプレイやフィールドエミッションディスプレイ(FED)が、次世代ディスプレイの一つとして注目されている。

【0003】 最近、表示パネルの大型化及び小型携帯化ニーズが非常に高まっている。これを実現するためには、表示素子の低消費電力化が必要である。この目的のためには、可視光線透過率を維持しつつ、抵抗値が低い透明電極の開発が有効である。特に最近開発されつつある、有機エレクトロルミネッセンス素子に関しては、自発光タイプであり、小型携帯端末向けに主に開発されているため、透明電極の低抵抗化への期待は大きい。また、現在、市場に広まりつつあるプラズマディスプレイパネル(PDP)や次世代のディスプレイとして開発されつつあるフィールドエミッションディスプレイ(FED)に関しても、それらが高消費電力な構造であるため、低抵抗透明電極開発に対する期待は大きい。

【0004】 ITO等を用いた透明電極の場合、低抵抗化を実現するため成膜後の熱処理が行われる。処理温度は数100℃まで及ぶ。

【0005】 小型携帯端末をターゲットとした場合、透明電極自体の軽量化も必要である。透明電極の軽量化を実現するためには、基体の軽量化が有効である。このため、従来、主にガラスが、用いられてきたが、最近では高分子成形体が利用されるようになりつつある。

【0006】 高分子成形体は、概して耐熱性に貧しい。このため、ITO等の低抵抗化を実現するために薄膜形成後に行われてきた熱処理を行うことができない。

【0007】 熱処理を行わずに低抵抗透明電極を実現するための手段としては、透明導電性薄膜積層体の利用が有効である。透明導電性薄膜積層体とは、導電性に優れた金属の薄膜を透明高屈折率薄膜で挟んだものである。透明導電性薄膜積層体の導電性は、主に金属薄膜層の導電性に左右され、従来の透明導電性薄膜では、実現し得ない高い導電性を得ることができる。この透明導電性薄膜積層体は、各薄膜層の材料や膜厚を選ぶことによって、用途に応じて最適な光学特性及び電気特性を持つように設計することができるため、非常に有用である。

【0008】 ガラス成形体に関しても熱処理を施すことが必要である場合には、使用するガラスが、ガラス点移

転の高い材料に限定されるため、材料の選択肢が狭まる。このような材料は、高価であるのが通常である。また、熱処理過程が、工程に存在すると、そうでない場合に比較して、生産性が劣る。

【0009】銀または銀合金を高屈折率薄膜層で挟み込んだ透明導電性薄膜積層体を透明基体上に積層してなる透明電極の場合、通常は、光の波長450nm～650nmの間に透過率の極大波長が存在し、それよりも短波長の領域及び長波長の領域においては、透過率が極大値に比較して大幅に小さいのが通常である。従来の透明電極は、発光素子を作製した時に、透明導電性薄膜単膜による場合は、面内の発光均一性が乏しく、透明導電性薄膜積層体による場合は、波長600～700nmの領域における発光輝度が乏しかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、波長600～700nmの領域における光線透過性に優れ透明導電性薄膜積層体を用いた透明電極を提供し、本発明における透明電極を用い、面内の発光均一性と波長600～700nmの領域における発光輝度に優れた発光素子を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、以下のような解決手段に至り、本発明に至った。

【0012】(1)透明基体(A)上に透明高屈折率薄膜層(a)、銀又は銀合金からなる透明金属薄膜層

(b)よりなる透明導電性薄膜積層体(B)が積層されており、その面抵抗値が $7\Omega/\square$ 以上、 $12\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする透明電極。

【0013】(2)600～700nmの各波長における光線透過率が、70%以上99%以下であることを特徴とする(1)記載の透明電極。

【0014】(3)600～700nmの各波長における光線透過率が、80%以上99%以下であることを特徴とする(1)記載の透明電極。

【0015】(4)600～700nmの各波長における光線透過率が、85%以上99%以下であることを特徴とする(1)記載の透明電極。

【0016】(5)透明基体(A)が、有機高分子化合物よりなることを特徴とする(1)乃至(4)記載のいずれかに記載の透明電極。

【0017】(6)透明基体(A)が、ガラス成形基体であることを特徴とする(1)乃至(5)のいずれかに記載の透明電極。

【0018】(7)透明導電性薄膜積層体(B)が透明高屈折率薄膜層(a)と透明金属薄膜層(b)とからなることを特徴とする(1)乃至(6)に記載の透明電極

(8)透明基体(A)上に透明高屈折率薄膜層(a)、銀又は銀合金からなる透明金属薄膜層(b)が

A/a/b/a

A/a/b/a/a/b/a

A/a/b/a/a/b/a/a/b/a

なる順序で積層されていることを特徴とする(1)乃至(7)のいずれかに記載の透明電極。

【0019】(9)透明高屈折率薄膜層(a)が、酸化インジウムを主成分とする酸化物または酸化亜鉛を主成分とする酸化物または酸化チタンを主成分とする酸化物であることを特徴とする(1)乃至(8)のいずれかに記載の透明電極。

【0020】(10)透明高屈折率薄膜層(a)が、酸化物を含有する酸化インジウムまたは酸化アルミニウムを含有する酸化亜鉛のいずれかであることを特徴とする(1)乃至(7)のいずれかに記載の透明電極。

【0021】(11)透明金属薄膜層(b)が、金又は銅またはパラジウムのなかから選ばれる金属と銀との合金であることを特徴とする(1)乃至(10)のいずれかに記載の透明電極。

【0022】(12)透明金属薄膜層(b)が、金を3～10重量%の割合で含有する銀と金の合金、または、パラジウムおよび銅を0.5～2重量%の割合で含有する銀とパラジウムと銅との合金であることを特徴とする(1)乃至(11)のいずれかに記載の透明電極。

【0023】(13)(1)乃至(12)のいずれかに記載の透明電極を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明における透明電極は、透明基体(A)上に透明導電性薄膜積層体(B)が、積層されていることを特徴とするものであり、その面抵抗値が、 $7\Omega/\square$ 以上 $12\Omega/\square$ 以下であり、600～700nmの各波長における光線透過率が高く、本発明における発光素子は、面内発光均一性及び波長毎の発光輝度均一性に優れる。

【0025】〔透明基体(A)〕本発明に用いられる透明基体(A)としては、有機高分子化合物やガラスにより、主にフィルム状及び板状のものが使用され、透明性に優れ、用途に応じた十分な機械的強度を持つものであることが好ましい。ここで、透明性に優れるとは、使用される状態での厚さにおいて、視感透過率が、40%以上であることを指す。また、透明高分子成形基体の主面と反対面には、反射防止層や防眩層が形成されていても構わない。

【0026】フィルム状の透明基体としては、高分子フィルムが好適に用いられる。具体的に例示すると、ポリイミド、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメチレンメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリプロピレン(PP)、トリアセチル

セルロース (TAC) 等が挙げられる。他に好適な樹脂として、特開平9-40787に示されるようなエチレンと環状オレフィンランダム共重合体、環状オレフィンの開環重合体、またはこれらの開環重合体又は共重合体の水素化物、またはこれらのグラフト変性物を用いても良い。他に好適な樹脂として、ビニル系単環脂環族炭化水素化合物の(共)重合体を用いても良い。

【0027】中でもポリエチレンテレフタレート (PET) 及びトリアセチルセルロース (TAC) は、特に好適に用いられる。

【0028】透明基体用フィルムの厚さに特に制限はない。通常は、20~500 μ m程度のものを用いることができる。

【0029】板状の透明基体としては、有機高分子化合物やガラスよりなる成形体が挙げられる。有機高分子化合物による成形体は、ガラスに比較して、軽い、割れにくい等の理由でより好適に用いられる。好ましい材料を例示すれば、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を始めとするアクリル樹脂、ポリカーボネイト樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂に特定されるわけではない。中でもPMMAは、その広い波長領域での高透明性と機械的強度の高さから好適に使用することができる。

【0030】板状の透明基体には、表面の硬度または密着性を増す等の理由でハードコート層を設けても良い。

【0031】本発明の透明基体に用いられるガラスからなる成形体は、表面の反り、傷などがほとんどなく、熱安定性に優れるものが一般的に使われている。アクティブマトリクス駆動方式向けでは、ガラスからのアルカリ溶出があるとアクティブ素子性能に大きく影響する懸念があるので、無アルカリガラス (白板ガラス) が用いられている。単純マトリクス駆動方式向けでは、安価なソーダライムのガラス (青板ガラス) を用いることができる。ガラス板の製造方法は、フロート法、ダウンロード法、フュージョン法などがある。無アルカリガラスは、ダウンロード法またはフュージョン法を用いて作製され、ソーダライムガラスは、フロート法を用いて作製される。

【0032】板状の透明基体の厚さに特に制限はなく、十分な機械的強度と、たわまずに平面性を維持する剛性が得られれば良い。通常は、0.3~1.0mm程度である。

【0033】また、透明基体の表面にはガスバリアー性を向上させるための層や耐溶剤性を向上させるための層が形成されていても構わない。ガスバリアー性を向上させる目的では、エチレンビニル酢酸化合物 (EVA)、ポリビニル酢酸化合物 (PVA) などが一般的に使用されているが、これに限定されるわけではない。耐溶剤性を向上させる目的では、一般的なハードコート層を用いることが多い。また、透明基体の表面には反射防止層や防眩層が形成されていても構わない。

【0034】[透明導電性薄膜積層体 (B)] 本発明における透明導電性薄膜積層体 (B) は、透明高屈折率薄膜層 (a) と金属薄膜層 (b) の積層体である。通常、 $a/b/a$ 、 $a/b/a/b/a$ 、 $a/b/a/b/a/b/a$ の様に、(a) で (b) を挟んだ積層構造のものとして用いられ、これを透明基体 (A) 上に積層して用いられる。

【0035】透明高屈折率薄膜層 (a) に用いられる材料としては、できるだけ透明性に優れたものであることが好ましい。ここで透明性に優れるとは、膜厚100nm程度の薄膜を形成したときに、その薄膜の視感透過率が60%以上であることを指す。また、高屈折率材料とは、550nmの光に対する屈折率が、1.4以上の材料である。これらには、用途に応じて不純物を混入させても良い。

【0036】透明高屈折率薄膜層用に好適に用いることができる材料を例示すると、インジウムとスズとの酸化物 (ITO)、カドミウムとスズとの酸化物 (CTO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、亜鉛とアルミニウムとの酸化物 (AZO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化トリウム (ThO₂)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ランタン (LaO_2)、酸化シリコン (SiO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_3)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化セシウム (CeO_2)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) 等である。

【0037】また、透明高屈折率硫化物を用いても良い。具体的に例示すると、硫化亜鉛 (ZnS)、硫化カドミウム (CdS)、硫化アンチモン (Sb_2S_3) 等があげられる。

【0038】これらの材料の内、中でも、ITO、 TiO_2 、AZOが特に好ましい。ITO及びAZOは、導電性を持つ上に、可視領域における屈折率が、2.0程度と高く、さらに可視領域にほとんど吸収を持たない。 TiO_2 は、絶縁物であり、可視領域にわずかな吸収を持つが、可視光に対する屈折率が2.3程度と大きい。用いるITO中に含まれるスズの割合に特に制限はない。通常は、50重量%以下である。

【0039】また、用いるAZO中に含まれるアルミニウムの割合にも特に制限はない。しかし、アルミニウムの含有割合が低すぎると、AZO膜の非抵抗値が大きくなりすぎる。最表面に積層する場合は、外部との接触抵抗が、大きくなりすぎてしまい好ましくない。また、アルミニウムの含有割合が高すぎるとAZO膜の透過率、特に波長300~500nmの光に対する透過率が低下するため、あまり好ましくない。このため、AZO中に含まれるアルミニウムの割合は通常1~5 (重量%) 程度である。

【0040】本発明における透明電極には、二つの透明

高屈折率薄膜層(a)が存在するが、最表面に位置する透明高屈折率薄膜層(a)は、素子を作製した時、例えば有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した時は、直接有機層と接しているため、電気抵抗の大きさが、発光輝度を左右する。このため、最表面に位置する透明高屈折率薄膜層(a)に用いられる材料は、比抵抗が低いものが好ましく、通常は、ITOやAZOが好適に用いられる。

【0041】透明高屈折率薄膜層の厚さに関しては、透明電極全体の透過性及び電気伝導性を考慮して決定される。通常は、0.5~100nm程度である。

【0042】本発明において用いられる、金属薄膜層(b)の材料としては、できるだけ電気伝導性の良い材料が好ましく、銀または銀の合金が用いられる。銀は、比抵抗が、 $1.59 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$ であり、あらゆる材料の中で最も電気伝導性に優れる上に、薄膜の可視光線透過率が優れるため、最も好適に用いられる。但し、銀は、薄膜とした時に安定性を欠き、凝集するという問題を持っている。この為、安定性を増すために、銀の合金が用いられる場合が多い。用いられる銀の合金に

用いられる金属を具体的に例示すると金、銅、パラジウム、白金、インジウム等である。中でも銀と金の合金及び銀とパラジウムと銅の合金が好適に用いられる。合金をなすために、銀の中に含まれる金属の量は、用途に応じて決定される。少なすぎると安定性を増すための効果が得られず、多すぎると光学特性、電気特性が低下するので好ましくない。

【0043】例えば、銀と金の合金における好ましい金含有量は、3~10重量%であり、銀とパラジウムと銅の合金におけるパラジウム及び銅の好ましい含有量は

0.5~2重量%である。

【0044】金属薄膜層の厚さに関しては、透明電極全体の透過性及び電気伝導性を考慮して決定される。通常は、0.5~100nm程度である。

【0045】透明高屈折率薄膜層、金属薄膜層の形成には、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の従来公知の手法を用いることができ、中でもイオンプレーティング法またはスパッタリング法が好適に用いられる。イオンプレーティング法では、反応ガスプラズマ中で所望の金属または焼結体を抵抗加熱した

り、電子ビームにより加熱したりすることにより真空蒸着を行う。スパッタリング法では、ターゲットに所望の金属または焼結体を使用し、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを

望の金属を蒸着源として使用し、抵抗加熱、電子ビーム加熱等により、加熱蒸着させることで、簡便に金属薄膜を形成することができる。また、スパッタリング法を用いる場合は、ターゲットに所望の金属材料を用いて、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを使用し、直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法を用いて金属薄膜を形成することができる。成膜速度を上昇させるために、直流マグネトロンスパッタリング法や高周波マグネトロンスパッタリング法が用いられることも多い。

【0047】上記の方法により作製した、透明導電性薄膜積層体の薄膜層表面の原子組成は、オージェ電子分光法(AES)、蛍光X線法(XRF)、X線マイクロアナライシス法(XMA)、荷電粒子励起X線分析法(RBS)、X線光電子分光法(XPS)、真空紫外光電子分光法(UPS)、赤外吸収分光法(IR)、ラマン分光法、2次イオン質量分析法(SIMS)、低エネルギーイオン散乱分光法(ISS)等により測定できる。また、膜中の原子組成及び膜厚は、オージェ電子分光法(AES)や2次イオン質量分析(SIMS)を深さ方向に実施することによって調べることができる。

【0048】透明導電性薄膜積層体の構成順及び各層の結晶状態等は、断面の光学顕微鏡測定、走査型電子顕微鏡(SEM)測定、透過型電子顕微鏡測定(TEM)を用いて調べることができる。

【0049】〔透明電極〕本発明における透明電極は、透明高屈折率薄膜層(a)、金属薄膜層(b)とを十分な透過率及び表面抵抗値が得られる膜厚の組み合わせで透明基体上に積層して得られる。

【0050】透明電極の透過率は、可視光領域において、高ければ高い程良い。本発明におけるような、銀または銀合金を高屈折率薄膜層で挟み込んだ透明導電性薄膜積層体を透明基体上に積層してなる透明電極の場合、通常は、光の波長450nm~650nmの間に透過率の極大波長が存在し、それよりも短波長の領域及び長波長の領域においては、透過率が極大値に比較して小さくなるのが通常であるが、その部分の透過率ができるだけ高いことが好ましい。すなわち光の波長600nm以上、600nm以下の各波長における透過率が60%以上、99%以下であることが好ましく、さらには70%以上、99%以下であることがより好ましく、さらには75%以上、99%以下であることがより好ましい。

【0051】また、表面抵抗値は、低ければ低い程好ましいが、表面抵抗値を低下させると透過率が実用上必要な値を維持できなくなる。実用上十分な透過率を維持でき、さらに実用上問題のない積層体の面抵抗値は、 $7 \Omega / \square$ 以上 $12 \Omega / \square$ 以下である。

【0052】本発明を図面により説明する。図1は、本発明における透明電極の一例を示す断面図である。図1においては、透明高分子成形基体(A)10上に透明高

屈折率薄膜層(a)20、金属薄膜層(b)30を積層構造A/a/b/aとした透明電極が挙げられている。

【有機エレクトロルミネッセンス素子】透明電極は、それを用いて発光素子を作成することができる。

【0053】透明電極を用いて有機エレクトロルミネッセンス素子を作成し、各種の評価を行った。

【0054】面発光均一性の評価を行うためには、一定面積の面状発光素子を用意し、発光面をいくつかに分け、それぞれの領域における発光輝度を評価することができる。

【0055】また赤色発光輝度の評価を行うためには、赤色発光素子を作製し、発光輝度を調べる事が出来る。

【0056】有機エレクトロルミネッセンス素子の作成手法は、透明電極の透明導電性薄膜上に正孔輸送層、発光層及び陰極を透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極の構成で積層して得られる。

【0057】正孔輸送層に用いられる材料は、例えば、ジアミン系の有機化合物が正孔輸送能に優れるため好適に用いられる。中でも特にN、N'-ジフェニル-N、N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(略称TPD)が正孔輸送能に優れ、広く正孔輸送材として使われている。

【0058】発光層に用いられる材料は、例えば、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(略称:DCM1)のような赤色発光色素を含有した、N-ビニルカルバゾール(略称:PVK)、アルミニウムキノリノール錯体(8-ハイドロキシキノリン アルミニウム)(略称Alq3)、1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(略称:PPCP)、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称PBD)、N-N'-ビス(2,5-tert-ブチルフェニル)-3,4,9,10-ペリレンジカルボキシイミド(略称BP-PC)等である。

【0059】これら正孔輸送層、発光層の形成には、従来公知の真空蒸着法やイオン化蒸着法等の物理気相成長法や、適当な溶媒に所望の材料を分散させ、スピンコート等の手法で塗布した後、乾燥させる湿式法等によればよい。

【0060】正孔輸送層及び発光層の厚さは、それぞれ通常30~200nmである。

【0061】陰極に用いられる材料は、マグネシウムと銀の合金、マグネシウムとアルミニウムの合金等である。

【0062】これら陰極の形成には、従来公知の真空蒸着法やスパッタリング法等の物理成膜法を用いればよい。

【0063】陰極の厚さは、通常5~500nm程度で

ある。

【0064】また、発光効率をさらに向上させるために発光層と陰極との間に適当な電子輸送層を挿入してもよい。

【0065】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0066】(実施例1)透明基体(A)としてポリエチレンテレフタレートフィルム[帝人社製、型番HSL、大きさ50mm×50mm、厚さ188μm、]を用意した。

【0067】直流マグネトロンスパッタリング法を用いて、透明高分子成形基体(A)上に、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、銀とパラジウムと銅の合金薄膜層(b)をA/a[厚さ40nm]/b[厚さ9nm]/a[厚さ40nm]なる順に積層し、透明電極を形成した。インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層は、透明高屈折率薄膜層を、銀とパラジウムと銅の合金薄膜層は、金属薄膜層を構成する。インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の形成には、ターゲットとして、酸化インジウム-酸化スズ焼結体[In₂O₃:SnO₂=90:10(重量比)]、スパッタリングガスとしてアルゴン・酸素混合ガス(全圧266mPa、酸素分圧8mPa)を用いた。また、銀とパラジウムと銅の合金薄膜層の形成には、ターゲットとして銀とパラジウムと銅の合金[Ag:Pd:Cu=99:1:1(重量比)]を用い、スパッタガスにはアルゴンガス(全圧266mPa)を用いた。

【0068】上記により得られた透明電極の面抵抗値を4端針式抵抗測定装置を用いて測定した。測定結果を表1に示す。また、全光線透過率を分光器[日立製作所製 型番U-3400]を用いて測定し、波長600~700nmの領域における全光線透過スペクトルを得た。測定結果を表2に示す。

(実施例2)金属薄膜層として銀と金の合金薄膜層

(b)をターゲットとして銀と金の合金[Ag:Au=95:5(重量比)]を用いて形成した点以外は、実施例1と同様に実施した。なお、この時、スパッタリングガスとしてアルゴンガス(全圧266mPa)を用いた。

(実施例3)透明高屈折率薄膜層(a)として、ターゲットとして酸化亜鉛-酸化アルミニウム焼結体[ZnO:Al₂O₃=98:2(重量比)]を用い、亜鉛とアルミニウムの酸化物からなる薄膜層を形成した点以外は、実施例1と同様に実施した。なお、この時、スパッタリングガスとしてアルゴン(全圧266mPa)を用いた。

(実施例4)金属薄膜層として銀と金の合金薄膜層

(b)をターゲットとして銀と金の合金[Ag:Au=95:5(重量比)]を用いて形成した点以外は、実施

例3と同様に実施した。なお、この時、スパッタリングガスとしてアルゴンガス（全圧266mPa）を用いた。

（実施例5）透明高屈折率薄膜層として、ターゲットとして酸化チタン焼結体を用い、酸化チタンからなる薄膜層を形成した点以外は、実施例1と同様に実施した。なお、この時、スパッタリングガスとしてアルゴン・酸素混合ガス（全圧266mPa、酸素分圧8mPa）を用いた。

（実施例6）金属薄膜層として銀と金の合金薄膜層

（b）をターゲットとして銀と金の合金〔Ag：Au＝95：5（重量比）〕を用いて形成した点以外は、実施例5と同様に実施した。なお、この時、スパッタリングガスとしてアルゴンガス（全圧266mPa）を用いた。

（比較例1）直流マグネトロンスパッタリング法を用いて、透明基体（A）上に、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層（a）をA/a〔厚さ130nm〕の様に積層し、透明電極を形成した以外は、実施例1と同様に実施した。

（実施例7～12）上記実施例1～6により得られた透明電極を用いて、それぞれ有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、発光試験を実施した。

【0069】まず、実施例1～6により得られた透明電極の透明導電性薄膜上に4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（4-ジメチルアミノステリル）-4H-ピラン（略称：DCM1）を2mol%含有したN-ビニルカルバゾール（略称：PVK）膜をジクロロエタン溶液からディップコーティングにより〔40nm〕形成した。続いてその上に真空加熱蒸着法を用いて8-ハイドロキシキノリンアルミニウム（略称：Alq3）層〔40nm〕を形成した。さらにその上に真空加熱蒸着法を用いて、陰極としてマグネシウム層〔2nm〕を形成した。

*【0070】上記により作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に関して、50mm×50mmの発光領域を10mm×10mmの正方形25個の基盤目状の領域に分けた。

【0071】1つの正方形の領域を除いて、黒色の紙で発光面を覆い、覆っていない部分からのみ発光を得られるようにした。

【0072】有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極と陰極との間に10Vの直流電圧を印加し、点灯させ、発光輝度を、輝度計（ミノルタ製 LS-110）を用いて測定した。

【0073】残りの24個の正方形の領域に関しても同様に電圧を印加し、発光させ、輝度を測定した。測定結果を表3に示す。

（実施例13～18）上記実施例7～12により得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光試験を行う段階において、それぞれについて、黒色の紙の覆いをつけず、全面からの発光輝度を得、波長600～700nmの領域における発光輝度を測定した以外は、実施例7～12と同様に実施した。結果を表4に示した。

（比較例2）インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の形成には、ターゲットとして、酸化インジウム-酸化スズ焼結体〔In₂O₃：SnO₂＝90：10（重量比）〕、スパッタリングガスとしてアルゴン・酸素混合ガス（全圧266mPa、酸素分圧26mPa）を用いて、透明電極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光試験を行う段階において、覆いをつけず、全面からの発光輝度を得、波長600～700nmの領域における発光輝度を測定した以外は、実施例1と同様に実施した。以上の結果を表1乃至4に示した。

【0074】

【0075】

【表1】

表1 透明電極の構成と面抵抗値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
透明基体(A)	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	ITO
透明金属薄膜層(b)	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	—
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	—
面抵抗値(Ω/□)	9.1	9.0	9.2	9.1	9.4	9.2	30.3

【0076】

【表2】

表2 各波長における透明電極の光線透過率(%)

波長(nm)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
600	88	87	88	87	88	87	75
610	88	86	88	86	88	86	74
620	88	86	86	86	88	86	63
630	87	85	87	85	87	85	72
640	87	85	87	84	87	84	71
650	86	84	86	84	86	84	70
660	86	84	86	84	86	84	69
660	85	83	85	83	85	83	68
680	85	82	85	82	85	82	67
690	84	81	84	81	84	81	66
700	84	80	84	80	83	80	65

【0077】

* * 【表3】

表3 有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度

発光素子の構成: 透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極

発光位置	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2
使用した透明電極	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
発光位置							
1	2100	2000	2050	2000	2040	2010	120
2	2100	2000	2050	2000	2040	2010	120
3	2100	2000	2050	2000	2040	2010	120
4	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
5	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
6	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
7	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
8	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
9	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
10	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
11	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
12	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
13	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
14	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
15	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
16	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
17	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
18	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
19	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
20	2100	2000	2050	2000	2040	2010	80
21	2100	2000	2050	2000	2040	2010	80
22	2100	2000	2050	2000	2040	2010	80
23	2100	2000	2050	2000	2040	2010	70
24	2100	2000	2050	2000	2040	2010	70
25	2100	2000	2050	2000	2040	2010	70

【0078】

40 【表4】

表4 各波長における有機エレクトルミネッセンス素子の発光輝度

発光素子の構成:透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極、覆い無し

波長(nm)	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例3
使用した透明電極	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
波長(nm)							
600	120	110	115	105	110	105	60
610	140	130	135	125	130	125	80
620	180	170	175	165	170	165	120
630	190	180	185	175	190	180	150
640	190	180	185	175	180	175	130
650	200	190	195	185	190	180	140
660	180	170	175	165	170	165	120
660	180	170	175	165	170	165	120
680	160	150	155	155	150	150	100
690	160	150	155	145	150	140	100
700	150	140	145	135	140	135	90

【0079】表1及び2の結果は、面抵抗値が、比較例1の場合のより大幅に低く、波長600～700nmの光線等透過率が高い透明電極を、すべての実施例において作製されていることを示すのものである。

【0080】表3から分かるように、比較例2におけるような透明導電性薄膜単膜からなる、面抵抗値が高い従来の透明電極を用いた有機エレクトルミネッセンス素子は、透明電極における電流導入位置から遠ざかるに従って、発光輝度が低下するという不具合があったが、その面抵抗値が本発明における領域の透明電極を用いた場合は、実施例7乃至12の場合のように、全領域に渡って均一に発光する。

【0081】表4から分かるように、波長600～700nmの領域における透過率が、本発明で指定した領域にある透明電極を用いた有機エレクトルミネッセンス素子は、実施例13乃至18のように、比較例3でおこなったような従来の透明導電性薄膜積層体による透明電極を用いた場合に比較して、600～700nmの各波長における発光輝度が大幅に高い。

(実施例19～24)透明基体(A)としてポリエチレンテレフタレートフィルムの代わりにガラス板【コーニング社製、型番7059、大きさ50mm×50mm、厚さ1.1mm t】を用意した点以外は、おのおの実施

例1～6と同様に透明電極を作製し、面抵抗値の測定を行なった。結果を表5に示す。

(比較例4)比較例1を元に実施例13と同様に実施した。結果を表5に示す。

(比較例5)作製した透明電極を温度400℃で1時間加熱処理を施した点以外は、比較例3と同様に実施した。結果を表5に示す。

(実施例19～24、比較例4、5)上記実施例および比較例により作製した透明電極の600～700nmの各波長領域における光線透過率を測定した。結果を表6に示す。

(実施例25～30、比較例6、7)上記実施例19～24および比較例4、5において作製した透明電極を用い、有機エレクトルミネッセンス素子を作製し、実施例7の方法により、おのおのの素子につき発光位置ごとの発光輝度を測定した。結果を表7に示す。

(実施例31～36、比較例7、8)上記実施例25乃至30、比較例6、7により作製した有機エレクトルミネッセンス素子の600～700nmにおける発光輝度を覆いを用いずに測定した。結果を表8に示す。

【0082】

【表5】

表5 透明電極の構成と面抵抗値

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5*
透明基体(A)	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	ITO	ITO
透明金属薄膜層(b)	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	—	—
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	—	—
面抵抗値(Ω/□)	8.9	8.8	9.1	8.9	9.1	8.7	29.2	9.5

*)400℃、1時間加熱処理

【0083】

* * 【表6】

表6 各波長における透明電極の光線透過率(%)

波長(nm)	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5*
600	89	88	89	88	89	88	76	81
610	89	87	89	87	89	87	75	80
620	89	87	88	87	89	87	74	79
630	88	86	88	86	88	86	73	78
640	87	86	88	85	88	85	72	77
650	87	85	87	85	87	85	71	76
660	87	85	87	85	87	85	70	75
660	86	84	86	84	86	84	69	75
680	86	83	86	83	86	83	68	74
690	85	82	85	82	85	82	67	74
700	85	81	85	81	84	81	66	73

【0084】

30 【表7】

表7 有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度

発光素子の構成: 透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例6	比較例7
使用した透明電極	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5*
発光位置								
1	2300	2200	2250	2100	2230	2110	150	2100
2	2300	2200	2250	2100	2230	2110	150	2000
3	2300	2200	2250	2100	2230	2110	150	2100
4	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
5	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	1900
6	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
7	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	1800
8	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
9	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
10	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
11	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
12	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
13	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
14	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
15	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
16	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	1800
17	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	2000
18	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	2000
19	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	1800
20	2300	2200	2250	2100	2230	2110	110	2000
21	2300	2200	2250	2100	2230	2110	110	1900
22	2300	2200	2250	2100	2230	2110	110	1900
23	2300	2200	2250	2100	2230	2110	100	1700
24	2300	2200	2250	2100	2230	2110	100	1800
25	2300	2200	2250	2100	2230	2110	100	1900

【0085】

* * 【表8】

表8 有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度

発光素子の構成: 透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極、覆いなし(全体)

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	比較例7	比較例8
使用した透明電極	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5*
波長(nm)								
600	125	115	120	110	115	110	65	90
610	145	135	140	130	135	130	85	110
620	185	175	180	170	175	170	125	140
630	195	185	190	180	185	180	155	145
640	195	185	190	180	185	180	135	145
650	205	195	200	190	195	185	145	150
660	185	175	180	170	175	170	125	145
660	185	175	180	170	175	170	125	145
680	165	155	160	160	155	155	105	120
690	165	155	160	150	155	145	105	120
700	155	145	150	140	145	140	95	100

【0086】表5及び6の結果から分かるように、面抵抗値が比較例4の場合より大幅に低く、波長600～700nmにおける光線透過率が高い透明電極を、すべての実施例において作製することができた。比較例5に示したように透明導電性薄膜単膜からなる透明電極に加熱処理を施すことによっても面抵抗値は低下した。

【0087】比較例6に示したように透明導電性薄膜単膜からなる面抵抗値が高い、従来の透明電極を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、透明電極における電流導入位置から遠ざかるに従って、発光輝度が低下するという不具合が生じるが、実施例25乃至30に示したように本発明によって提供される透明電極を用いることによって、全領域に渡って均一に発光するものとなることがわかる。

【0088】また、比較例5におけるように透明導電性薄膜単膜からなる透明電極を加熱することによって本発明における実施例19乃至24において得られたのと同程度の面抵抗値を持つ、透明電極を作製することができたが、波長600～700nmにおける光線透過率が、本発明におけるすべての実施例の場合に比較して低かった。また、この場合、加熱という工程が加わるため実施例に比較して生産性を考慮すると好ましくない。

【0089】表8に示したように、比較例7及び8で用意した透明電極を用いて有機エレクトロルミネッセンス素子を作製すると、波長600～700nmの領域における発光輝度は、実施例31乃至36に示した本発明における透明電極を用いた場合のレベルには至らなかった。また、この場合発光輝度が位置によって不均一であ

った。

【0090】

【発明の効果】本発明により、有機高分子化合物又はガラスよりなる透明基体上に、特定の透明導電性薄膜積層体を積層することにより、面抵抗値が低く、600～700nmの範囲の光線透過率の高い透明度が得られた。本発明は、面抵抗値が低く及び600～700nmの範囲の光線透過率の高い透明電極を用いることにより、面内の発光均一性及び600～700nmの範囲における＊

＊発光輝度に優れる有機エレクトロルミネッセンス素子に代表される発光素子を作製することができる。

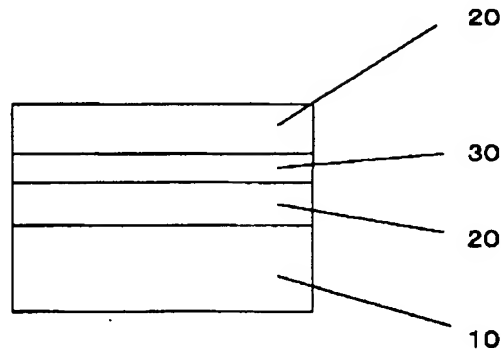
【図面の簡単な説明】

【図1】透明電極の一例を示す断面図

【符号の説明】

- 10 透明基体（A）
- 20 透明高屈折率薄膜層（a）
- 30 銀または銀の合金薄膜層（b）

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード（参考）
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	C
G 0 9 F 9/30	3 3 9	G 0 9 F 9/30	3 3 9 Z
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/28		33/28	

F ターム（参考） 3K007 AB02 AB04 AB18 CA01 CA06
CB00 CB04 DA01 DB03 EB00
4K029 AA09 AA11 AA24 BA03 BA10
BA15 BA17 BA18 BA44 BA45
BA48 BA49 BA50 BC08 BC09
BD02 CA01 CA05 DC03 DC04
DC09
5C094 AA07 AA55 DA13 EA05 EB02
FB12 FB18 JA11
5G307 FA01 FA02 FB01 FB02 FC07
FC09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015623

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl. H01B 5/14

C23C 14/06

C23C 14/08

G09F 9/30

H05B 33/14

H05B 33/28

(21)Application number : 2000-308507 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS

INC

(22)Date of filing : 06.10.2000 (72)Inventor : KOIKE KATSUHIKO

SAIGO HIROAKI

FUKUDA SHIN

(30)Priority

Priority number : 2000127537

Priority date : 27.04.2000

Priority country : JP

(54) TRANSPARENT ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent electrode which is superior in a uniformity of light emission in a surface and not poor in luminosity in

the region of 600 to 700 nm when a light emitting element is prepared.

SOLUTION: Performances of the transparent electrode are limited so that surface resistance values are $7\ \Omega/(\text{square})$ to $12\ \Omega/(\text{square})$, and transmissivities are 70% to 99% or less in the wave length region of 600 to 700 nm.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The transparent electrode with which the laminating of the transparent conductive thin film layered product (B) which consists of a transference metal thin film layer (b) which consists of a transference quantity refractive-index thin film layer (a), silver, or a silver alloy is carried out on the transference base (A), and the field resistance is characterized by being below 12ohms / ** more than 7ohms / **.

[Claim 2] The transparent electrode according to claim 1 with which light transmission in each wavelength of 600-700nm is characterized by being 99% or less 70% or more.

[Claim 3] The transparent electrode according to claim 1 to 2 characterized by a transference base (A) consisting of an organic high molecular compound.

[Claim 4] The transparent electrode according to claim 1 to 3 with which a transparence base (A) is characterized by being a glass shaping base.

[Claim 5] The transparent electrode according to claim 1 to 4 characterized by a transparent conductive thin film layered product (B) consisting of a transparence quantity refractive-index thin film layer (a) and a transparence metal thin film layer (b) [claim 6] The transparent electrode according to claim 1 to 5 characterized by carrying out the laminating in the sequence that the transparence metal thin film layer (b) which consists of a transparence quantity refractive-index thin film layer (a), silver, or a silver alloy on a transparence base (A) becomes A/a/b/aA/a/b/a/b/aA/a/b/a/b/a/b/a.

[Claim 7] The transparent electrode according to claim 1 to 6 characterized by being the oxide which uses as a principal component the oxide with which a transparence quantity refractive-index thin film layer (a) uses as a principal component the oxide which uses indium oxide as a principal component, or a zinc oxide, or titanium oxide.

[Claim 8] The transparent electrode according to claim 1 to 7 characterized by being either of the zinc oxides with which a transparence quantity refractive-index thin film layer (a) contains the indium oxide containing oxide, or an aluminum oxide.

[Claim 9] The transparent electrode according to claim 1 to 8 characterized by a

transparence metal thin film layer (b) being the alloy of the metal and silver which are chosen from gold, copper, or palladium.

[Claim 10] The transparent electrode according to claim 1 to 9 characterized by being the alloy of the silver, PARAJIMUU, and copper with which a transparence metal thin film layer (b) contains the alloy of the silver which contains gold at 3 - 10% of the weight of a rate, and gold or palladium, and copper at 0.5 - 2% of the weight of a rate.

[Claim 11] The organic electroluminescent element characterized by using a transparent electrode according to claim 1 to 10.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescent element using the transparent electrode and it which can offer the light emitting device which is excellent in field luminescence homogeneity and red luminescence brightness.

[0002]

[Description of the Prior Art] It has conductivity, although the transparent electrode is transparent, and that by which the thin film which consists of an oxide (ITO) of an indium and tin is formed on the glass substrate as the example of representation is raised. The main applications are the field electrodes of the check-by-looking section of a display panel, and are widely used for the liquid crystal display (LCD), the electroluminescence (EL) display, the plasma display panel (PDP), etc. now. Recently, the organic electroluminescence (OEL) display and the field emission display (FED) attract attention as one of the next-generation displays.

[0003] Recently, enlargement of a display panel and small carrying-sized needs are increasing very much. In order to realize this, low-power-izing of a display device is required. For this purpose, development of a transparent electrode with low resistance is effective, maintaining visible-ray permeability. Since it is a spontaneous light type and is mainly developed for small personal digital assistants about the organic electroluminescent element developed especially recently, the expectation for the reduction in resistance of a transparent electrode is great. moreover, the field emission display (FED) currently developed as a display of the plasma display panel (PDP) and the next generation which are spreading in current and a commercial scene -- also being related -- them -- high -- since it is power consumption structure, the expectation

for low resistance transparent electrode development is great.

[0004] In the case of the transparent electrode using ITO etc., in order to realize low resistance-ization, heat treatment after membrane formation is performed. Processing temperature reaches to several 100 degrees C.

[0005] When a small personal digital assistant is used as a target, the transparent electrode itself also needs to be lightweight-ized. In order to realize lightweight-ization of a transparent electrode, lightweight-izing of a base is effective. For this reason, conventionally, although glass has been used, recently, a macromolecule Plastic solid is mainly coming to use.

[0006] A macromolecule Plastic solid is poor to thermal resistance generally. For this reason, in order to realize low resistance-ization of ITO etc., heat treatment performed after thin film formation cannot be performed.

[0007] As a means for realizing a low resistance transparent electrode, without heat-treating, use of a transparent conductive thin film layered product is effective. With a transparent conductive thin film layered product, the thin film of the metal which is excellent in conductivity is pinched with a transparency quantity refractive-index thin film. The conductivity of a transparent conductive thin film layered product is mainly influenced by the conductivity of a metal thin film layer, and can acquire the high conductivity which cannot be realized in the conventional transparent conductive thin film. Since this transparent conductive

thin film layered product can be designed so that it may have the optimal optical property and the optimal electrical property by choosing the ingredient and thickness of each thin film layer according to an application, it is very useful.

[0008] Since the glass to be used is limited to the high ingredient of a glass point move when to heat-treat also about a glass Plastic solid is required, the alternative of an ingredient narrows. Usually such an ingredient is expensive. Moreover, when a heat treatment process exists in a process, as compared with the case where that is not right, productivity is inferior.

[0009] The maximum wave length of permeability exists with a wavelength [of light] of 450nm - 650nm in between, and, usually permeability is sharply smaller than it in the case of the transparent electrode which comes to carry out the laminating of the transparent conductive thin film layered product which put silver or a silver alloy in the high refractive-index thin film layer on a transperence base, in the field of short wavelength, and the field of long wavelength as compared with the maximal value. When a light emitting device was produced and it was based on the transparent conductive thin film single film, it was deficient in the luminescence homogeneity within a field, and the conventional transparent electrode was deficient in the luminescence brightness in a field with a wavelength of 600-700nm, when based on a transparent conductive thin film layered product.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is excellent in the beam-of-light permeability in a field with a wavelength of 600-700nm, offers the transparent electrode using a transparent conductive thin film layered product, and offers the light emitting device excellent in the luminescence brightness in a field with a luminescence homogeneity [within a field], and a wavelength of 600-700nm using the transparent electrode in this invention.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned problem, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons resulted in the following solution means, and resulted in this invention.

[0012] (1) The transparent electrode with which the laminating of the transparent conductive thin film layered product (B) which consists of a transparence metal thin film layer (b) which consists of a transparence quantity refractive-index thin film layer (a), silver, or a silver alloy is carried out on the transparence base (A), and the field resistance is characterized by being below 12ohms / ** more than 7ohms / **.

[0013] (2) 600 - 700 -- nm -- each -- wavelength -- it can set -- light transmission -- 70 -- % -- more than -- 99 -- % -- less than -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) -- a publication -- a transparent electrode .

[0014] (3) 600 - 700 -- nm -- each -- wavelength -- it can set -- light transmission -- 80 -- % -- more than -- 99 -- % -- less than -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) -- a publication -- a transparent electrode .

[0015] (4) 600 - 700 -- nm -- each -- wavelength -- it can set -- light transmission -- 85 -- % -- more than -- 99 -- % -- less than -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) -- a publication -- a transparent electrode .

[0016] (5) A transparent electrode given in either (1) characterized by a transparence base (A) consisting of an organic high molecular compound thru/or (4) publications.

[0017] (6) A transparent electrode given in either [to which a transparence base (A) is characterized by being a glass shaping base] (1) thru/or (5).

[0018] On a transparent electrode (8) transparence base (A) given in (1) characterized by a transparent conductive thin film layered product (B) consisting of a transparence quantity refractive-index thin film layer (a) and a transparence metal thin film layer (b) thru/or (6), (7) A transparence quantity refractive-index thin film layer (a), A transparent electrode given in either [which is characterized by carrying out the laminating in the sequence that the transparence metal thin film layer (b) which consists of silver or a silver alloy becomes A/a/b/aA/a/b/a/b/aA/a/b/a/b/a/b/a] (1) thru/or (7).

[0019] (9) A transparent electrode given in either [which is characterized by

being the oxide which uses as a principal component the oxide with which a transference quantity refractive-index thin film layer (a) uses as a principal component the oxide which uses indium oxide as a principal component, or a zinc oxide, or titanium oxide] (1) thru/or (8).

[0020] (10) A transparent electrode given in either [which is characterized by being either of the zinc oxides with which a transference quantity refractive-index thin film layer (a) contains the indium oxide containing oxide, or an aluminum oxide] (1) thru/or (7).

[0021] (11) A transparent electrode given in either [which is characterized by a transference metal thin film layer (b) being the alloy of the metal and silver which are chosen from gold, copper, or palladium] (1) thru/or (10).

[0022] (12) A transparent electrode given in either [which is characterized by being the alloy of the silver, PARAJIMUU, and copper with which a transference metal thin film layer (b) contains the alloy of the silver which contains gold at 3 - 10% of the weight of a rate, and gold or palladium, and copper at 0.5 - 2% of the weight of a rate] (1) thru/or (11).

[0023] The organic electroluminescent element characterized by using the transparent electrode of a publication for either (13), (1) or (12).

[0024]

[Embodiment of the Invention] The transparent electrode in this invention is

characterized by carrying out the laminating of the transparent conductive thin film layered product (B) on a transparency base (A), the field resistance is below 12ohms / ** more than 7ohms / **, it is high in the light transmission in each wavelength of 600-700nm, and the light emitting device in this invention is excellent in the luminescence homogeneity within a field, and the luminescence brightness homogeneity for every wavelength.

[0025] It is desirable that it is what the shape of a film and a tabular thing are mainly used with an organic high molecular compound or glass, is excellent in transparency as a transparency base (A) used for [transparency base (A)] this invention, and has sufficient mechanical strength according to an application. Here, in the thickness in the condition that excelling in transparency is used, luminous transmittance points out that it is 40% or more. Moreover, the acid-resisting layer and the anti-glare layer may be formed in the principal plane and opposite side of a transparency macromolecule shaping base.

[0026] As a film-like transparency base, a high polymer film is used suitably. If it illustrates concretely, polyimide, polysulfone (PSF), polyether sulfone (PES), polyethylene terephthalate (PET), polymethylene methacrylate (PMMA), a polycarbonate (PC), a polyether ether ketone (PEEK), polypropylene (PP), triacetyl cellulose (TAC), etc. will be mentioned. As suitable resin for others, the hydrides of ethylene as shown in JP,9-40787,A, annular olefin random

copolymers and the ring-opening-polymerization objects of an annular olefin, these ring-opening-polymerization objects, or a copolymer, or these graft denaturation objects may be used. As suitable resin for others, the polymer (**) of a vinyl system monocycle alicycle group hydrocarbon compound may be used.

[0027] Polyethylene terephthalate (PET) and triacetyl cellulose (TAC) are used especially suitably.

[0028] There is especially no limit in the thickness of the film for transparence bases. Usually, an about 20-500-micrometer thing can be used.

[0029] As a tabular transparence base, the Plastic solid which consists of an organic high molecular compound or glass is mentioned. The Plastic solid by the organic high molecular compound is more suitably used by the reasons [it is light and] of being hard to be divided as compared with glass. Although acrylic resin including a polymethyl methacrylate (PMMA), polycarbonate resin, etc. will be mentioned if a desirable ingredient is illustrated, it is not necessarily specified as these resin. PMMA can be suitably used especially from the high transparency in the large wavelength field, and the height of a mechanical strength.

[0030] A rebound ace court layer may be prepared in a tabular transparence base by the reasons of increasing a surface degree of hardness or adhesion.

[0031] The Plastic solid which consists of glass used for the transparence base

of this invention does not almost have surface curvature, a blemish, etc., and, generally what is excellent in thermal stability is used. For active-matrix drive methods, since the active component engine performance has the concern which influences greatly when there is alkali elution from glass, alkali free glass (white sheet glass) is used. For passive-matrix drive methods, the glass (blue plate glass) of a cheap soda lime can be used. The manufacture approach of a glass plate has a float glass process, the downloading method, the fusion method, etc. Alkali free glass is produced using the downloading method or the fusion method, and soda lime glass is produced using a float glass process.

[0032] There is especially no limit in the thickness of a tabular transparence base, and sufficient mechanical strength and the rigidity which maintains smoothness, without bending should just be acquired. Usually, it is about 0.3-10mm.

[0033] Moreover, the layer for raising the layer and solvent resistance for raising gas barrier nature may be formed in the front face of a transparence base. Although the ethylene vinyl acetic-acid compound (EVA), the polyvinyl acetic-acid compound (PVA), etc. are generally used in order to raise gas barrier nature, it is not necessarily limited to this. A general rebound ace court layer is used in many cases in order to raise solvent resistance. Moreover, the acid-resisting layer and the anti-glare layer may be formed in the front face of a

transparence base.

[0034] The transparent conductive thin film layered product (B) in [transparent conductive thin film layered product (B)] this invention is a layered product of a transparence quantity refractive-index thin film layer (a) and a metal thin film layer (b). Usually, it is used like a/b/a, a/b/a/b/a, and a/b/a/b/a/b/a as a thing of the laminated structure which sandwiched (b) by (a), and the laminating of this is carried out on a transparence base (A), and it is used.

[0035] As an ingredient used for a transparence quantity refractive-index thin film layer (a), it is desirable to excel in transparency as much as possible. When the thin film of about 100nm of thickness is formed as excelling in transparency here, it points out that the luminous transmittance of the thin film is 60% or more. Moreover, refractive indexes [as opposed to 550nm light in a high refractive-index ingredient] are 1.4 or more ingredients. An impurity may be made to mix in these according to an application.

[0036] If the ingredient which can be used suitable for transparence quantity refractive-index thin film layers is illustrated The oxide (ITO) of an indium and tin, the oxide of cadmium and tin (CTO), The oxide of an aluminum oxide (aluminum 2O3), a zinc oxide (ZnO3), zinc, and aluminum (AZO), A magnesium oxide (MgO), a thorium oxide (ThO2), the tin oxide (SnO2), Lanthanum oxide (LaO2), silicon oxide (SiO2), indium oxide (In 2O3), They are niobium oxide (Nb 2O3),

antimony oxide (Sb_2O_3), a zirconium dioxide (ZrO_2), oxidization caesium (CeO_2), titanium oxide (TiO_2), the bisumuth oxide (Bi_2O_3), etc.

[0037] Moreover, a transparence quantity refractive-index sulfide may be used. If it illustrates concretely, zinc sulfide (ZnS), a cadmium sulfide (CdS), an antimony sulfide (Sb_2S_3), etc. will be raised.

[0038] ITO, TiO_2 , and especially AZO are desirable especially among these ingredients. ITO and AZO have conductivity, and upwards, the refractive index in a visible region is as high as about 2.0, and has almost no absorption in a visible region further. Although TiO_2 is an insulating material and has slight absorption in a visible region, its refractive index to the light is as large as about 2.3. The tin contained in ITO to be used is comparatively alike, and there is especially no limit. Usually, it is 50 or less % of the weight.

[0039] Moreover, there is especially no limit also in the rate of the aluminum contained in AZO to be used. However, if the content rate of aluminum is too low, the non-resistance of the AZO film will become large too much. When carrying out a laminating to the outermost surface, contact resistance with the exterior becomes large too much and is not desirable. Moreover, since the permeability of the AZO film, especially the permeability to light with a wavelength of 300-500nm will fall if the content rate of aluminum is too high, it is not so desirable. For this reason, the rate of the aluminum contained in AZO is usually

one to 5 (% of the weight) extent.

[0040] Although two transparency quantity refractive-index thin film layers (a) exist in the transparent electrode in this invention, since the transparency quantity refractive-index thin film layer (a) located in the outermost surface is in contact with the direct organic layer when a component is produced (for example, when an organic electroluminescent element is produced), the magnitude of electric resistance influences luminescence brightness. For this reason, as for the ingredient used for the transparency quantity refractive-index thin film layer (a) located in the outermost surface, what has low specific resistance is desirable, and ITO and AZO are usually used suitably.

[0041] About the thickness of a transparency quantity refractive-index thin film layer, it is determined in consideration of the permeability of the whole transparent electrode, and electrical conductivity. Usually, it is about 0.5-100nm.

[0042] As an ingredient of a metal thin film layer (b) used in this invention, an ingredient with sufficient electrical conductivity as much as possible is desirable, and the alloy of silver or silver is used. Specific resistance is 1.59×10^{-6} (ohm-cm), and since it excels in electrical conductivity upwards most in all ingredients and the visible-ray permeability of a thin film is excellent, silver is used most suitably. However, silver has the problem of lacking and condensing stability, when it is made into a thin film. Since stability is increased for this reason, a silver alloy is

used in many cases. When the metal used for the alloy of the silver used is illustrated concretely, they are gold, copper, palladium, platinum, an indium, etc. The alloy of silver and gold and the alloy of silver, palladium, and copper are used suitably especially. In order to make an alloy, the amount of the metal contained in silver is determined according to an application. Since an optical property and an electrical property will make it low if many [if too few, the effectiveness for increasing stability will not be acquired, and / too], it is not desirable.

[0043] For example, the desirable golden content in the alloy of silver and gold is 3 - 10 % of the weight, and the desirable content of silver, palladium, the palladium in a copper alloy, and copper is 0.5 - 2 % of the weight.

[0044] About the thickness of a metal thin film layer, it is determined in consideration of the permeability of the whole transparent electrode, and electrical conductivity. Usually, it is about 0.5-100nm.

[0045] the technique in which vacuum evaporation technique, the ion plating method, the sputtering method, etc. are conventionally well-known to formation of a transperence quantity refractive-index thin film layer and a metal thin film layer -- it can use -- inside -- ion play DINGU -- law or the sputtering method is used suitably. By the ion plating method, vacuum deposition is performed by carrying out resistance heating of a desired metal or a desired sintered compact,

or heating it with an electron beam in the reactant gas plasma. By the sputtering method, a desired metal or a desired sintered compact is used for a target, inert gas, such as an argon and neon, is used for sputtering gas, gas required for a reaction is added, and sputtering is performed. For example, in forming an ITO thin film, the oxide of an indium and tin is used for a sputtering target, and it performs direct-current magnetron sputtering in oxygen gas.

[0046] A vacuum deposition method or the sputtering method is suitably used for a metal thin film layer. At vacuum evaporation technique, a desired metal can be used as a source of vacuum evaporation, and a metal thin film can be formed simple by carrying out heating vacuum evaporation by resistance heating, electron beam heating, etc. Moreover, when using the sputtering method, using the metallic material of a request at a target, inert gas, such as an argon and neon, can be used for sputtering gas, and a metal thin film can be formed using a DC-sputtering method or a RF-sputtering method. In order to raise a membrane formation rate, the direct-current magnetron sputtering method and the RF magnetron sputtering method are used in many cases.

[0047] The atomic composition of the thin film layer front face of the transparent conductive thin film layered product produced by the above-mentioned approach can be measured by Auger electron spectroscopy (AES), a fluorescent X-ray method (XRF), X-ray micro ANALAI cis- ** (XMA), a

particle-induced-X-ray-emission method (RBS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), infrared absorption spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, the secondary ion mass spectrometry (SIMS), low-energy-ion-scattering spectroscopy (ISS), etc. Moreover, the atomic composition and thickness in the film can be investigated by carrying out Auger electron spectroscopy (AES) and secondary ion mass analysis (SIMS) in the depth direction.

[0048] The order of a configuration of a transparent conductive thin film layered product, the crystallized state of each class, etc. can be investigated using optical microscope measurement of a cross section, scanning electron microscope (SEM) measurement, and transmission electron microscope measurement (TEM).

[0049] The transparent electrode in [transparent electrode] this invention carries out the laminating of a transparency quantity refractive-index thin film layer (a) and the metal thin film layer (b) on a transparency base in the combination of the thickness from which sufficient permeability and a surface-electrical-resistance value are acquired, and is obtained.

[0050] In a light field, as the permeability of a transparent electrode is high, it is better. In the case of the transparent electrode which comes to carry out the laminating of the transparent conductive thin film layered product which put

silver or a silver alloy in the high refractive-index thin film layer on a transparence base, usually [as / in this invention] between with a wavelength [of light] of 450nm - 650nm -- the maximum wave length of permeability -- existing -- it -- the field of short wavelength, and a long wave -- in merit's field, although it usually comes out that permeability becomes small as compared with the maximal value, it is desirable that the permeability of the part is high as much as possible. That is, it is desirable that the wavelength of 600nm or more of light and the permeability in each wavelength of 600nm or less are 60% or more and 99% or less, it is more desirable that they are 70 more% or more and 99% or less, and it is more desirable that they are 75 more% or more and 99% or less.

[0051] When a surface-electrical-resistance value is reduced, it becomes impossible moreover, to maintain the value which needs permeability practically, although it is more desirable as a surface-electrical-resistance value is low. The field resistance of the layered product which can maintain practically sufficient permeability and is satisfactory further practically is below 12ohms / ** more than 7ohms / **.

[0052] A drawing explains this invention. Drawing 1 is the sectional view showing an example of the transparent electrode in this invention. drawing 1 -- setting -- transparence -- a macromolecule -- shaping -- a base -- (-- A --) -- ten -- a top -- transparence -- quantity -- a refractive index -- a thin film -- a layer -- (-- a --) -- 20

-- a metal -- a thin film -- a layer -- (-- b --) -- 30 -- a laminated structure -- A/a/b/a

-- ** -- having carried out -- a transparent electrode -- mentioning -- having -- **** .

A [organic electroluminescent element] transparent electrode can create a light emitting device using it.

[0053] The organic electroluminescent element was created using the transparent electrode, and various kinds of evaluations were performed.

[0054] In order to perform evaluation of field luminescence homogeneity, the field-like light emitting device of fixed area can be prepared, a luminescence side can be classified into some, and the luminescence brightness in each field can be evaluated.

[0055] Moreover, in order to evaluate red luminescence brightness, a red light emitting device can be produced and luminescence brightness can be investigated.

[0056] On the transparent conductive thin film of a transparent electrode, the creation technique of an organic electroluminescent element carries out the laminating of an electron hole transportation layer, a luminous layer, and the cathode with the configuration of a transparent electrode / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode, and is acquired.

[0057] Since the organic compound of for example, a diamine system is excellent in electron hole transportation ability, the ingredient used for an

electron hole transportation layer is used suitably. They are N, N'-diphenyl-N, and N' also especially in inside. - (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, and 4'-diamine (abbreviated name TPD) are excellent in electron hole transportation ability, and are widely used as electron hole transportation material.

[0058] The ingredient used for a luminous layer contained red luminescence coloring matter like a

4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

(abbreviated name: DCM1). N-vinylcarbazole (abbreviated-name :P VK.), an aluminum quinolinol complex (8-hide ROKISHI quinoline aluminum) (abbreviated name Alq3), 1, 2, 3, 4, 5-PENTA phenyl -1, 3-cyclopentadiene (abbreviated-name-PCP), 2-(4-biphenylyl -)-5-(4-t-butyl FENIIRU)- 1, 3, 4-OKISA diazole (abbreviated name PBD), and N-N' -- they are the - screw (2, 5-t-buthylphenyl) -3, 4 and 9, 10-perylene dicarboxyimide (abbreviated name BPPC), etc.

[0059] What is necessary is to just be based on physical vapor growth, such as a vacuum deposition method conventionally well-known to formation of these electron hole transportation layer and a luminous layer, and ionization vacuum deposition, the wet method dried after making a suitable solvent distribute a desired ingredient and applying by the technique of a spin coat etc.

[0060] The thickness of an electron hole transportation layer and a luminous

layer is usually 30-200nm, respectively.

[0061] The ingredient used for cathode is the alloy of magnesium, a silver alloy and magnesium, and aluminum etc.

[0062] What is necessary is just to use the physical forming-membranes methods, such as a well-known vacuum deposition method and the sputtering method, for formation of these cathode conventionally.

[0063] The thickness of cathode is usually about 5-500nm.

[0064] Moreover, in order to raise luminous efficiency further, an electronic transportation layer suitable between a luminous layer and cathode may be inserted.

[0065]

[Example] Next, an example explains this invention concretely.

[0066] (Example 1) The polyethylene terephthalate film [188 micrometers in the Teijin, Ltd. make, a part number HSL, magnitude 50mmx50mm, and thickness] was prepared as a transparence base (A).

[0067] Using the direct-current magnetron sputtering method, on the transparence giant-molecule shaping base (A), the laminating of the thin film layer (a) and the alloy thin film layer (b) of silver, palladium, and copper which consist of oxide of an indium and tin was carried out to the order /a [A/a[40nm in thickness] b/ // [9nm in thickness]] [40nm in thickness] Becoming, and the

transparent electrode was formed. The thin film layer which consists of oxide of an indium and tin constitutes a transparency quantity refractive-index thin film layer, and the alloy thin film layer of silver, palladium, and copper constitutes a metal thin film layer. An argon and oxygen mixed gas (total pressure 266mPa, oxygen tension 8mPa) were used for formation of the thin film layer which consists of oxide of an indium and tin as a target as an indium oxide tin-oxide sintered compact [$\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2 = 90\text{:}10$ (weight ratio)] and sputtering gas. Moreover, argon gas (total pressure 266mPa) was used for formation of the alloy thin film layer of silver, palladium, and copper at sputtering gas, using the alloy [Ag: Pd: Cu=99:1:1 (weight ratio)] of silver, palladium, and copper as a target.

[0068] The field resistance of the transparent electrode obtained by the above was measured using 4 **** type resistance measurement equipment. A measurement result is shown in Table 1. Moreover, total light transmission was measured using the spectroscope [the Hitachi part number U-3400], and all the beam-of-light transparency spectrums in a field with a wavelength of 600-700nm were obtained. A measurement result is shown in Table 2.

(Example 2) It carried out like the example 1 except the point formed using the alloy [Ag: Au=95:5 (weight ratio)] of silver and gold by using the alloy thin film layer (b) of silver and gold as a target as a metal thin film layer. In addition, argon gas (total pressure 266mPa) was used as sputtering gas at this time.

(Example 3) It carried out like the example 1 except the point in which the thin film layer which consists of zinc and an oxide of aluminum as a transperence quantity refractive-index thin film layer (a), using a zinc-oxide-aluminum-oxide sintering object [ZnO:aluminum₂O₃=98:2 (weight ratio)] as a target was formed. In addition, the argon (total pressure 266mPa) was used as sputtering gas at this time.

(Example 4) It carried out like the example 3 except the point formed using the alloy [Ag:Au=95:5 (weight ratio)] of silver and gold by using the alloy thin film layer (b) of silver and gold as a target as a metal thin film layer. In addition, argon gas (total pressure 266mPa) was used as sputtering gas at this time.

(Example 5) It carried out like the example 1 except the point in which the thin film layer which consists of titanium oxide as a transperence quantity refractive-index thin film layer, using a titanium oxide sintering object as a target was formed. In addition, an argon and oxygen mixed gas (total pressure 266mPa, oxygen tension 8mPa) were used as sputtering gas at this time.

(Example 6) It carried out like the example 5 except the point formed using the alloy [Ag:Au=95:5 (weight ratio)] of silver and gold by using the alloy thin film layer (b) of silver and gold as a target as a metal thin film layer. In addition, argon gas (total pressure 266mPa) was used as sputtering gas at this time.

(Example 1 of a comparison) Using the direct-current magnetron sputtering

method, the laminating of the thin film layer (a) which consists of an oxide of an indium and tin on a transperence base (A) was carried out like A/a [130nm in thickness], and it carried out like the example 1 except having formed the transparent electrode.

(Examples 7-12) Using the transparent electrode obtained according to the above-mentioned examples 1-6, the organic electroluminescent element was produced, respectively and the luminescence trial was carried out.

[0069] first, the transparent conductive thin film top of the transparent electrode obtained according to examples 1-6 -- a 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (abbreviated name: DCM1) -- two-mol% -- [40nm] formation of the contained N-vinylcarbazole (abbreviated-name :P VK.) film was carried out by DIP coating from the dichloroethane solution. Then, on it, vacuum heating vacuum deposition was used and 8-hide ROKISHI quinoline aluminum (abbreviated name: Alq3) layer [40nm] was formed. Furthermore, on it, vacuum heating vacuum deposition was used and the magnesium layer [2nm] was formed as cathode.

[0070] The 50mmx50mm luminescence field was divided into the field of 25 10mmx10mm squares in a grid pattern about the organic electroluminescence element produced by the above.

[0071] It enabled it to obtain luminescence only from the part which has not covered and covered the luminescence side in black paper except for the field of one square.

[0072] Impress the direct current voltage of 10V between the anode plate of an organic electroluminescent element, and cathode, the light was made to switch on, and luminescence brightness was measured using the luminance meter (Minolta make LS-110).

[0073] Impress an electrical potential difference, it was made to emit light similarly about the field of the 24 remaining squares, and brightness was measured. A measurement result is shown in Table 3.

(Examples 13-18) In the phase of performing the luminescence trial of the organic electroluminescent element obtained according to the above-mentioned examples 7-12, the cover of black paper was not attached about each, but the luminescence brightness from the whole surface was obtained, and it carried out like examples 7-12 except having measured the luminescence brightness in a field with a wavelength of 600-700nm. The result was shown in Table 4.

(Example 2 of a comparison) In formation of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin As a target, an indium oxide-tin-oxide sintered compact [$\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2 = 90:10$ (weight ratio)], In the phase of forming a transparent electrode and performing the luminescence trial of an organic

electroluminescent element, using an argon and oxygen mixed gas (total pressure 266mPa, oxygen tension 26mPa) as sputtering gas A cover was not attached, but the luminescence brightness from the whole surface was obtained, and it carried out like the example 1 except having measured the luminescence brightness in a field with a wavelength of 600-700nm. The above result was shown in Table 1 thru/or 4.

[0074]

[0075]

[Table 1]

表1 透明電極の構成と面抵抗値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
透明基体(A)	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	ITO
透明金属薄膜層(b)	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	—
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	—
面抵抗値(Ω/□)	9.1	9.0	9.2	9.1	9.4	9.2	30.3

[0076]

[Table 2]

表2 各波長における透明電極の光線透過率(%)

波長(nm)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
600	88	87	88	87	88	87	75
610	88	86	88	86	88	86	74
620	88	86	86	86	88	86	63
630	87	85	87	85	87	85	72
640	87	85	87	84	87	84	71
650	86	84	86	84	86	84	70
660	86	84	86	84	86	84	69
660	85	83	85	83	85	83	68
680	85	82	85	82	85	82	67
690	84	81	84	81	84	81	66
700	84	80	84	80	83	80	65

[0077]

[Table 3]

表3 有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度

発光素子の構成: 透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極

発光位置	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2
使用した透明電極	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
発光位置							
1	2100	2000	2050	2000	2040	2010	120
2	2100	2000	2050	2000	2040	2010	120
3	2100	2000	2050	2000	2040	2010	120
4	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
5	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
6	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
7	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
8	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
9	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
10	2100	2000	2050	2000	2040	2010	110
11	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
12	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
13	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
14	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
15	2100	2000	2050	2000	2040	2010	100
16	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
17	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
18	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
19	2100	2000	2050	2000	2040	2010	90
20	2100	2000	2050	2000	2040	2010	80
21	2100	2000	2050	2000	2040	2010	80
22	2100	2000	2050	2000	2040	2010	80
23	2100	2000	2050	2000	2040	2010	70
24	2100	2000	2050	2000	2040	2010	70
25	2100	2000	2050	2000	2040	2010	70

[0078]

[Table 4]

表4 各波長における有機エレクトルミネッセンス素子の発光輝度

発光素子の構成:透明電極/正孔輸送層/発光層/陰極、覆い無し

波長(nm)	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例3
使用した透明電極	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
波長(nm)							
600	120	110	115	105	110	105	60
610	140	130	135	125	130	125	80
620	180	170	175	165	170	165	120
630	190	180	185	175	190	180	150
640	190	180	185	175	180	175	130
650	200	190	195	185	190	180	140
660	180	170	175	165	170	165	120
660	180	170	175	165	170	165	120
680	160	150	155	155	150	150	100
690	160	150	155	145	150	140	100
700	150	140	145	135	140	135	90

[0079] The result of Tables 1 and 2 is [in the case of the example 1 of a comparison] more sharply low, and field resistance is a showing [producing the transparent electrode with high permeability, such as a beam of light with a wavelength of 600-700nm, in all examples] thing. .

[0080] When the field resistance uses the transparent electrode of the field in this invention although there was fault that luminescence brightness fell as it keeps away from the current installation location in a transparent electrode, like [an example 7 thru/or in 12], the organic electroluminescent element using the conventional transparent electrode with high field resistance which consists of

transparent conductive thin film single film [as / in the example 2 of a comparison] as shown in Table 3 is crossed to all fields, and emits light to homogeneity.

[0081] As shown in Table 4, the organic electroluminescence element using the transparent electrode which has the permeability in a field with a wavelength of 600-700nm in the field specified by this invention has the sharply high luminescence brightness in each wavelength of 600-700nm as compared with the case where the transparent electrode by the conventional transparent conductive thin film layered product which was performed in the example 3 of a comparison is used like an example 13 thru/or 18.

(Examples 19-24) Except the point which prepared the glass plate [the Corning, Inc. make, a part number 7059, magnitude 50mmx50mm, thickness 1.1mmt] instead of the polyethylene terephthalate film as a transparence base (A), the transparent electrode was respectively produced like examples 1-6, and field resistance was measured. A result is shown in Table 5.

(Example 4 of a comparison) The example 1 of a comparison was carried out like the example 13 to origin. A result is shown in Table 5.

(Example 5 of a comparison) The produced transparent electrode was carried out like the example 3 of a comparison except the point of having performed heat-treatment at the temperature of 400 degrees C for 1 hour. A result is shown

in Table 5.

(Examples 19-24, examples 4 and 5 of a comparison) The light transmission in each 600-700nm wavelength field of the transparent electrode produced by the above-mentioned example and the example of a comparison was measured. A result is shown in Table 6.

(Examples 25-30, examples 6 and 7 of a comparison) Using the transparent electrode produced in the above-mentioned examples 19-24 and the examples 4 and 5 of a comparison, the organic electroluminescence element was produced and the luminescence brightness for every luminescence location was measured per each component by the approach of an example 7. A result is shown in Table 7.

(Examples 31-36, examples 7 and 8 of a comparison) The luminescence brightness in 600-700nm of the organic electroluminescence element produced by the above-mentioned example 25 thru/or 30, and the examples 6 and 7 of a comparison was measured, without using a cover. A result is shown in Table 8.

[0082]

[Table 5]

表5 透明電極の構成と面抵抗値

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5*
透明基体(A)	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板	ガラス板
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	ITO	ITO
透明金属薄膜層(b)	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	Ag, Pd, Cu	Ag, Au	—	—
透明高屈折率薄膜層(a)	ITO	ITO	AZO	AZO	TiO ₂	TiO ₂	—	—
面抵抗値(Ω/□)	8.9	8.8	9.1	8.9	9.1	8.7	29.2	9.5

*) 400℃、1時間加熱処理

[0083]

[Table 6]

表6 各波長における透明電極の光線透過率(%)

波長(nm)	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5*
600	89	88	89	88	89	88	76	81
610	89	87	89	87	89	87	75	80
620	89	87	88	87	89	87	74	79
630	88	86	88	86	88	86	73	78
640	87	86	88	85	88	85	72	77
650	87	85	87	85	87	85	71	76
660	87	85	87	85	87	85	70	75
660	86	84	86	84	86	84	69	75
680	86	83	86	83	86	83	68	74
690	85	82	85	82	85	82	67	74
700	85	81	85	81	84	81	66	73

[0084]

[Table 7]

表7 有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度

発光素子の構成: 透明電極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例6	比較例7
使用した透明電極	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5 *
発光位置								
1	2300	2200	2250	2100	2230	2110	150	2100
2	2300	2200	2250	2100	2230	2110	150	2000
3	2300	2200	2250	2100	2230	2110	150	2100
4	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
5	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	1900
6	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
7	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	1800
8	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
9	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
10	2300	2200	2250	2100	2230	2110	140	2000
11	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
12	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
13	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
14	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
15	2300	2200	2250	2100	2230	2110	130	1900
16	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	1800
17	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	2000
18	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	2000
19	2300	2200	2250	2100	2230	2110	120	1800
20	2300	2200	2250	2100	2230	2110	110	2000
21	2300	2200	2250	2100	2230	2110	110	1900
22	2300	2200	2250	2100	2230	2110	110	1900
23	2300	2200	2250	2100	2230	2110	100	1700
24	2300	2200	2250	2100	2230	2110	100	1800
25	2300	2200	2250	2100	2230	2110	100	1900

[0085]

[Table 8]

表8 有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度

発光素子の構成: 透明電極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極、覆いなし(全体)

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	比較例7	比較例8
使用した透明電極	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例4	比較例5 *
波長 (nm)								
600	125	115	120	110	115	110	65	90
610	145	135	140	130	135	130	85	110
620	185	175	180	170	175	170	125	140
630	195	185	190	180	195	185	155	145
640	195	185	190	180	185	180	135	145
650	205	195	200	190	195	185	145	150
660	185	175	180	170	175	170	125	145
660	185	175	180	170	175	170	125	145
680	165	155	160	160	155	155	105	120
690	165	155	160	150	155	145	105	120
700	155	145	150	140	145	140	95	100

[0086] It was more sharply [than the case where field resistance is the example

4 of a comparison] low, and the light transmission in the wavelength of 600-700nm was able to produce the high transparent electrode in all examples so that the result of Tables 5 and 6 might show. Field resistance fell also by heat-treating to the transparent electrode which consists of transparent conductive thin film single film as shown in the example 5 of a comparison.

[0087] Although the fault that luminescence brightness makes it low produces the organic electroluminescent element using the conventional transparent electrode with the high field resistance which consists of transparent conductive thin film single film as shown in the example 6 of a comparison as it keeps away from the current installation location in a transparent electrode, by using the transparent electrode offered by this invention as shown in an example 25 thru/or 30 shows becoming what crosses to all fields and emits light to homogeneity.

[0088] Moreover, although the transparent electrode with field resistance comparable as having been obtained in the example 19 in this invention thru/or 24 by heating the transparent electrode [as / in the example 5 of a comparison] which consists of transparent conductive thin film single film was producible, the light transmission in the wavelength of 600-700nm was low as compared with the case of all the examples in this invention. Moreover, it is not desirable if productivity is taken into consideration as compared with an example, since the

process of heating is added in this case.

[0089] As shown in Table 8, when the organic electroluminescent element was produced using the transparent electrode prepared in the examples 7 and 8 of a comparison, the luminescence brightness in a field with a wavelength of 600-700nm did not result in the level at the time of using the transparent electrode in this invention shown in an example 31 thru/or 36. Moreover, luminescence brightness was uneven by the location in this case.

[0090]

[Effect of the Invention] By carrying out the laminating of the specific transparent conductive thin film layered product by this invention on the transparence base which consists of an organic high molecular compound or glass, field resistance was low and transparency with the high light transmission of the range which is 600-700nm was acquired. This invention can produce the light emitting device represented by the organic electroluminescent element which is excellent in the luminescence homogeneity within a field, and the luminescence brightness in the range of 600-700nm by using a transparent electrode with the high light transmission of the range whose field resistance is 600-700nm low.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view showing an example of a transparent electrode

[Description of Notations]

10 Transparence Base (A)

20 Transparence Quantity Refractive-Index Thin Film Layer (a)

30 Alloy Thin Film Layer of Silver or Silver (B)